

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-30958

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/704			
B 2 9 C	55/12	7639-4F		
B 3 2 B	27/20	Z 8413-4F		
	27/36	8413-4F		
// B 2 9 K	67:00			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-112123	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成7年(1995)5月10日	(72)発明者	岡本 克哉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31)優先権主張番号	特願平6-97698	(72)発明者	阿部 晃一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32)優先日	平6(1994)5月11日	(72)発明者	岡崎 巖 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【構成】 少なくともA/B2層以上の積層ポリエステルフィルムであって、該積層フィルムの一方向の面(A面)側の最外層(A層とする)に含有される不活性粒子の平均粒径d(μm)と積層厚みt(μm)との関係 t/d が0.5~2.0であり、粒子の含有量が0.02~1.5重量%であり、A層表面に存在する突起について、平坦面からの高さが0.035 μm を越える突起個数が全突起個数の0.75%以下であり、さらにA面の表面全反射ラマン結晶化指数が20 cm^{-1} 以下であることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【効果】 本発明のフィルムは、積層構成とし、粒子含有量、層厚みと粒子径の関係を規定し、さらに突起高さ分布を規定した磁気記録媒体用フィルムとしたので、特に高性能が要求される金属薄膜型磁気記録媒体用途において、優れた出力特性と磁性面の走行耐久性を両立することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともA/B2層以上の積層ポリエステルフィルムであって、該積層フィルムの一の面（A面）側の最外層（A層とする）に含有される不活性粒子の平均粒径 d （ μm ）と積層厚み t （ μm ）との関係 t/d が0.5～2.0であり、粒子の含有量 w が0.02～1.5重量％であり、A層表面に存在する突起について、平坦面からの高さが0.035 μm を越える突起個数が、全突起個数の0.75％以下であり、さらにA面の表面全反射ラマン結晶化指数が20 cm^{-1} 以下であることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】 少なくともA/B/Cの3層以上の積層ポリエステルフィルムであって、C層厚みが0.03～3 μm であることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項3】 B層は実質的に不活性粒子を含有していないことを特徴とする請求項1又は2に記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】 A層表面の総突起数が500万個/ mm^2 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項5】 フィルム中に含有されるオリゴマ量が1.0重量％以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項6】 ポリエステルがゲルマニウム化合物を重合触媒として製造されたポリエステルであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項7】 A層と反対側の最外層を構成するポリエステルの溶融比抵抗が $5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項8】 フィルムを表裏重ね合わせた時の空気洩れ指数が7000秒未満であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項9】 金属薄膜型磁気記録媒体用に用いられることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項10】 デジタル記録方式のVTRテープ用に用いられることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルムに関するものであり、特に

金属薄膜型磁気記録媒体用のベースフィルムとして好適な積層ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】金属薄膜型磁気記録媒体としては、ポリエステルフィルムに金属薄膜型磁性層を設けてなる磁気記録媒体が知られている（例えば、特開昭58-68225号公報）。また、磁気記録のハード、ソフトの高性能化に伴い、磁気テープの磁性体もより高い出力が望まれ、酸化物塗布、メタル塗布、さらにメタル蒸着へと移行してきた。特に、今後登場が予想される、家庭用および業務用の小型デジタルVTRテープ、さらにHDTV方式対応のテープの主力として高性能メタル蒸着型テープの開発が進められている。このような、磁気記録システムの変化に合わせて、磁気記録媒体のベースフィルムにも様々な改良が加えられてきた。従来の2層積層の二軸配向ポリエステルフィルムにおいて、片面について平滑性（磁気テープにした時のC/N（キャリア/ノイズ比）の高さに関与）と滑り性（磁気テープの走行性に関与）、耐久性（耐摩耗性など）の3者を満足させたものがある（例えば特開平2-77431号公報）。さらに、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に水溶性エマルジョンを塗布することにより微細な突起を高密度に形成させ、該表面に金属薄膜層を設けてなるものも知られている（例えば、特公平1-26338号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のポリエステルフィルムでは、蒸着面に関して平滑性と滑り性、耐久性を高いレベルで満足させることができないという問題があった。さらに、フィルム表面にコーティングを施すことによって微細突起を形成させたものでは、表面削れによるドロップアウトの問題や、表面吸湿により磁性金属が腐蝕しやすくなりテープの長期保存耐久性に劣るという問題があった。

【0004】本発明は、かかる問題点を解決し、高性能が要求される金属薄膜型テープに用いた時にも高いC/Nを有し、さらに磁性面の滑り性、耐久性が良好となるような磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】この目的に沿う本発明の磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルムは、少なくともA/B2層以上の積層フィルムであって、該積層フィルムの一の面（A面）側の最外層（A層とする）に含有される不活性粒子の平均粒径 d （ μm ）と積層厚み t （ μm ）との関係 t/d が0.5～2.0であり、粒子の含有量 w が0.02～1.5重量％であり、A層表面に存在する突起について、平坦面からの高さが0.035 μm を越える突起個数が、全突起個数の0.75％以下であり、さらにA面の表面全反射ラマン結晶化指数が20 cm^{-1} 以下であることを特徴とするものか

らなる。

【0006】本発明のフィルムを構成するポリマは、ポリエステルであれば特に限定されないが、特にエチレンテレフタレート、エチレン- α 、 β -ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、エチレン-2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とするのが望ましい。

【0007】また、本発明を構成するポリエステルは結晶性である場合に、機械的特性、表面の走行耐久性が一層良好となるので望ましい。なお、本発明のフィルムは、上記組成物を主要成分とするが、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他種ポリマをブレンドしてもよいし、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、結晶核生成剤等の無機または有機添加剤が添加されていてもよい。

【0008】本発明のフィルムは、少なくとも2層以上の積層フィルムであって、一方の最外層を構成するA層にはその表面に突起を高密度に形成させる目的で、微細な不活性粒子を、A層の総重量に対して0.02~1.5重量%含有させる必要がある。含有量が上記範囲より少ないと、磁気記録媒体としての走行性が不十分となり、逆に多いと出力、C/Nが低下する。好ましい含有量の範囲は、0.05~1.0重量%、さらに好ましくは0.2~0.8重量%である。含有される粒子の平均粒径は5~80nmの範囲であることが好ましく、より好ましくは10~60nm、さらに好ましくは20~45nmであることが望ましい。平均粒径が上記範囲より小さいと滑り性と耐久性が悪化し、この範囲より大きいと、磁性面に形成される突起の高さが大きくなりすぎるためスペーシング損失が大きくなり出力が低下するので好ましくない。本発明の熱可塑性樹脂A中の粒子は、粒径比(粒子の長径/短径)が1.0~1.3の粒子、特に、球形状の粒子の場合に滑り性、耐久性がより一層良好となるので望ましい。

【0009】使用される不活性粒子の種類は特に限定されないが、出力特性および走行耐久性の点からコロイダルシリカもしくは有機粒子、なかでも架橋型有機粒子、特にジビニルベンゼン粒子が好ましい。ジビニルベンゼン粒子とは、架橋成分としてジビニルベンゼンを主体とするものをいう。なかでもジビニルベンゼンが粒子成分の51%以上、好ましくは60%以上、さらに好ましくは75%以上のものが好ましい。他の成分としては、特に限定されないが、例えばエチルビニルベンゼン、ジエチルベンゼン等の架橋しない成分があげられる。またシリコン粒子も好ましく例示される。シリコン粒子とは三次元的に架橋されたオルガノポリシロキサン($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$)を主たる成分とするものが好ましい。その他として、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタン等の凝集粒子、または、炭酸カルシウム、チタン等も適切なポリマ中での粒子分散により用いることが可能であ

る。これらの粒子を複数併用して用いてもよい。

【0010】上記の粒子を所定量含有し、さらにA層の積層厚み t (μm)と、該粒子の平均粒径 d (μm)との関係 t/d を0.5~20の範囲とすることが必要である。好ましくは0.75~10の範囲であり、より好ましくは1.2~5の場合に、より耐久性が良好となるので望ましい。 t/d が上記の範囲よりも小さいと積層厚みが薄すぎるために生産性が低下するばかりか、滑り性が悪化し、逆に大きいと表面にうねりが発生するためC/Nが不良となるので好ましくない。

【0011】またA層表面に形成される突起の高さは、スペーシング損失の観点より、なるべく低くかつ均一であることが望ましい。本発明者らは、ヘッドとテープの接触を均一に保ち、かつ良好な滑り性を付与するために、突起高さを様々に変更して検討を重ねた結果、全突起個数のうち、平坦面からの高さが0.035 μm を越えるものの個数が、0.75%以下である場合に、高出力が安定して得られるとともに、滑り性も良好であることが確認された。好ましくは、0.50%以下、さらに好ましくは、0.30%以下である場合に、より出力が安定するために望ましい。平坦面からの高さが0.035 μm を越えるものの個数が、0.75%より多くなると、平均的なスペーシングが大きくなり、高出力が得られないばかりでなく、ヘッドの偏摩耗による出力低下が発生しやすくなり、金属薄膜型磁気テープとしての特性が劣ったものとなる。

【0012】A層表面の総突起個数は、500万個/ m^2 以上であることが好ましく、さらに好ましくは、700万個/ mm^2 以上である場合に、磁気テープとした場合の、磁性面の走行耐久性が良好となるので望ましい。

【0013】さらに、A層表面の全反射ラマン結晶化指数は20 cm^{-1} 以下、好ましくは19 cm^{-1} 以下である。この範囲を越えると、十分な走行耐久性が得られない。

【0014】さらに、A層表面の粗大突起を抑制するとともに、上記の突起高さ範囲を達成させるために、A層に隣接する層(B層とする)には、実質的に不活性粒子を含有していないことが好ましい。本発明の積層フィルムの場合、A層の厚みがかなり薄いために、B層を構成するポリマ中に存在する粒子の影響がA層表面にまで及び、結果としてA層表面にうねりが生じやすくなるため、B層を構成するポリマはできる限りクリーンであることが望ましい。

【0015】そのために、B層を構成するポリマ中には、重合時の触媒残査などに起因するポリマに不溶性の粒子などができる限り少ないことが望ましい。これらの不溶性粒子の原因となるのは、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)の場合は、エステル交換反応時に触媒として用いられる、アルカリ金属化合物、アルカ

5

リ土類金属化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物など、および、反応終了段階で添加されるリン化合物などであり、さらに、重縮合反応触媒として、用いられる金属化合物（例えばアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物など）なども原因として挙げられる。

【0016】エステル交換反応時の金属化合物含有量を少なく、また、重縮合反応触媒としては不溶性粒子が生成しにくい、ゲルマニウム化合物を用いることが、本発明の目的を達成する上では好ましい。

【0017】さらに、本発明のフィルムは含有されるオリゴマ量が1.0重量%以下であることが磁気テープとした場合のドロップアウトを低減し、良好な電磁気変換特性を得るために好ましい。さらに好ましくは0.8重量%以下である場合に、オリゴマのフィルム表面への析出が著しく抑制されるので望ましい。

【0018】そのために、本発明フィルムの少なくともB層に用いられるポリエステルは、溶融押出し以前でのオリゴマ含有量が0.5重量%以下、さらに好ましくは0.4重量%以下であることが望ましい。B層のみにオリゴマ含有量の少ないポリエステルを用いる場合には、フィルム全体厚みに対するB層厚みが60%以上であることが望ましい。

【0019】含有オリゴマ量を上記の範囲にするための手段としては、通常の方法によって重縮合して得られた、固有粘度が0.5程度のポリエステルをペレット状で、減圧下において固相重合を行い、固有粘度を0.7~0.8にまで高める方法が有効である。

【0020】また、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートからなる場合、該ポリエステルがテレフタル酸以外の二塩基酸およびエチレングリコール以外のジオールのうち、少なくとも1種類を1~10モル%共重合成分として含有させることにより、固相重合の効果がより大きくなるので望ましい。また、窒素などの不活性ガスの雰囲気中でペレットを加熱処理し、含有オリゴマ量を低減させる手段も有効である。

【0021】また、本発明では、前述したB層のA層側とは反対側にC層を設けて、A/B/Cの3層構成の積層フィルムとすることによって、ハンドリング性、走行耐久性がより向上するので好ましい。ここで、C層厚みは0.03~3 μ m、より好ましくは、0.25~2.0 μ mの場合に走行耐久性がより一層向上するので望ましい。

【0022】C層には、A層、B層と同様のポリマを使用することが望ましく、さらに、不活性粒子を含有していることが好ましい。この場合、平均粒径は0.05~1.0 μ m、好ましくは0.1~0.8 μ m、含有量は0.05~3.0重量%、好ましくは0.1~2.0重量%で前述の有機粒子、または炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、チタン、カーボンブラック等から選ばれる粒子を含有することが好ましい。

6

【0023】また、C層を構成するポリエステルの溶融比抵抗は $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、好ましくは $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、さらに好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である場合に、静電印加キャスト性が向上し、結果として製膜速度を高めることが可能となり、生産性が向上するので望ましい。

【0024】ポリエステルの溶融比抵抗を本範囲とするためには、ポリエステル10⁶gあたりに含有されるアルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物およびマンガン化合物のモル数M、また、アルカリ金属化合物のモル数A、ならびにリン化合物のモル数Pとした場合に次式を満足することが望ましい。

$$\text{【0025】 } M + (A/2) - P \geq 0.5$$

ポリエステルの溶融比抵抗を制御する金属化合物としては、ポリエステルの製造段階で添加される、アルカリ土類金属、亜鉛、マンガン、アルカリ金属化合物の脂肪族カルボン酸塩、ハロゲン化物およびメチラート、エチラート、エチレングリコラートなどのアルコラートなどのグリコール可溶性の金属化合物を挙げることができる。特に、マグネシウム化合物、マンガン化合物、およびアルカリ金属化合物が粒子の析出や熱安定性の低下を抑制するために好ましい。

【0026】また、リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、およびそれらのエステルから選ばれた少なくとも1種類を用いることができる。具体的には、リン酸、モノメチルホスフェート、ジメチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、亜リン酸、亜リン酸トリメチルなどが例示される。

【0027】さらに、本発明フィルムの表裏を重ね合わせた時の空気洩れ指数が7000秒未満である場合に、フィルムの巻き取り性が良好となるので、収率向上、コストダウンに対して効果的である。

【0028】空気洩れ指数を7000秒未満とするために、C層中には、平均粒径の異なる少なくとも2種類以上の不活性粒子を含有させることが特に有効である。具体的には、平均粒径0.1~0.3 μ mの小径粒子と平均粒径0.5~0.8 μ mの大径粒子を併用することが特に好ましい。

【0029】本発明フィルムは上記組成物を二軸配向せしめたフィルムである。一軸あるいは無配向フィルムでは機械強度が不足するので好ましくない。

【0030】本発明においては、共押出法によって積層フィルムとすることが好ましい。インラインあるいはオフラインでのコーティング法を用いることも可能であるが、フィルム表面の耐摩耗性を高め、さらに保存特性（特に高温下での安定性）を高めるためには共押出法が望ましい。

【0031】また、本発明のフィルムは、フィルムの厚さ方向の一部分、例えば、表層付近のポリマ分子の配向が、無配向、あるいは一軸配向になっていない、すなわ

ち、厚さ方向の全部分の分子配向が二軸配向である場合に出力特性がより良好となる。特にアップ屈折率計、レーザーを用いた屈折率計、全反射レーザーラマン法などによって測定される分子配向が、表面、裏面ともに二軸配向である場合に出力特性がより一層良好となるので望ましい。

【0032】本発明のフィルムは金属薄膜型磁気記録媒体用途に特に好ましく供される。さらに、特に高出力が要求されるデジタル記録方式のVTRやHDTV（ハイディフィニションテレビジョン、NHKのハイビジョン等）用磁気記録媒体として好ましく用いられる。

【0033】次に本発明フィルムの好ましい製造方法について説明するが、これに限定されるものではない。

【0034】まず、ポリエステルに粒子を含有せしめる方法としては、ジオール成分であるエチレングリコールのスラリーの形で分散せしめ、このエチレングリコールを所定のジカルボン酸成分と重合せしめるのが好ましい。また、粒子のエチレングリコールのスラリーを140～200℃、特に180～200℃の温度で30分～5時間、特に1～3時間熱処理する方法は本発明の効果

をより一層高めるために有効である。

【0035】またポリエステルに粒子を含有せしめる他の方法として、粒子をエチレングリコール中で熱処理した後、溶媒を水に置換したスラリーの形でポリエステルと混合し、ペント方式の2軸押出機を用いて混練してポリエステルに練り込む方法も本発明の目的を達成するためにはきわめて有効である。

【0036】粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で高濃度マスターを作っておき、それを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリマで希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

【0037】また、ポリエステル中のオリゴマ含有量を低減させるためには、常法の重縮合反応によって得られた固有粘度0.5程度のポリエステルペレットを減圧下において固相重合する。固相重合する場合は、あらかじめ180℃以下の温度で予備結晶化させた後、190～250℃で1 Torr程度の減圧下、10～30時間固相重合し、固有粘度0.7～0.8程度のペレットを得る。また、ペレットを窒素雰囲気中、190～250℃で常圧下、10～30時間加熱処理を行うことによってオリゴマ含有量を低減させることができる。

【0038】かくして、粒子を所定量含有するペレットおよび粒子を実質的に含有しないペレットを必要に応じて乾燥する。次に、ポリエステルBよりなるフィルム（B層）の少なくとも片面にポリエステルAよりなるフィルム（A層）を積層する方法としては次の方法が有効である。

【0039】ポリエステルA、Bを公知の溶融積層用押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、キャストイングロール上で冷却固化せしめて未延伸

フィルムを作る。すなわち、2または3台の押出し機、2または3層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて、熱可塑性樹脂A、Bを積層し、口金から2層（A/B）または3層（A/B/A）のシートを押し出し、キャストイングロールで冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、ポリエステルAのポリマ流路に、スタティックミキサー、ギヤポンプを設置する方法は本発明の効果により一層良好とするために有効である。

【0040】また、A/B/Cの構成とする場合は、ポリエステルA、B、Cを3台の押出機に供給し、3層のマニホールドまたは、合流ブロックを用いて積層する。以下は、上記同様、口金から溶融シートを押し出し、キャストイングロールで冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、C面がキャストイングロールと接触するようにキャストすることが、出力特性、ドロップアウトの点から好ましい。

【0041】次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができるが、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次二軸延伸法が好ましく、長手方向の延伸を3段階以上に分けて、総縦延伸倍率を3.0～6.5倍で行なう方法が好ましい。ただし、熱可塑性樹脂が溶融光学異方性樹脂である場合は長手方向延伸倍率は1.0～1.1倍が適切である。長手方向延伸温度は熱可塑性樹脂の種類によって異なり一概には言えないが、通常その1段目を50～160℃とし、2段目以降はそれより高くすることが本発明フィルムの目的を達成するために有効である。長手方向延伸速度は5,000～50,000%/minの範囲が好適である。幅方向の延伸方法としてはステンタを用いる方法が一般的であり、延伸倍率は3.0～7.0倍の範囲が適当である。延伸速度は1,000～20,000%/min、温度は80～180℃の範囲が好適である。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は150～240℃、特に170～210℃、時間は0.5～60秒の範囲が好適である。

【0042】

【物性の測定方法ならびに効果の評価方法】本発明の特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次の通りである。

【0043】（1）粒子の平均粒径

フィルムを厚さ方向に1000オングストローム～8000オングストローム程度の超薄切片とし、透過型電子顕微鏡（例えば日本電子製JEM-1200EXなど）を用いて、1000～20万倍程度の倍率で場所を変えて粒子を観察し、次式で求めた。数平均径Dを平均粒径とした。

$$D = \sum D_i / N$$

ここで、 D_i は粒子の円相当径、Nは個数である。

【0045】（2）粒子の含有量

熱可塑性樹脂を溶解し、粒子を溶解しない溶媒を選択し、粒子を熱可塑性樹脂から遠心分離し、粒子の全重量に対する比率（重量％）をもって粒子含有量とする。場合によっては、赤外分光法の併用も可能である。

【0046】(3) 積層厚さ

2次イオン質量分析装置（SIMS）を用いて、表層から深さ3000nmの範囲のフィルム中の粒子の内もつとも高濃度の粒子に起因する元素とポリエステル炭素元素の濃度比（ M^+/C^+ ）を粒子濃度とし、表面から深さ3000nmまで厚さ方向の分析を行なう。表層では表面という界面のために粒子濃度は低く表面から遠ざかるにつれて粒子濃度は高くなる。本発明フィルムの場合はいったん極大値となった粒子濃度がまた減少し始める。この濃度分布曲線をもとに表層粒子濃度がの極大値の1/2となる深さ（この深さは極大値となる深さよりも深い）を求め、これを積層厚さとした。条件は次の通り。

【0047】① 測定装置

2次イオン質量分析装置（SIMS）

西独、ATOMIKA 社製 A-DIDA3000

② 測定条件

1次イオン種 : O_2^+

1次イオン加速電圧 : 12KV

1次イオン電流 : 200nA

ラスター領域 : 400 μ m \square

分析領域 : ゲート30%

測定真空度 : 5.0×10^{-9} Torr

E-GUN : 0.5KV-3.0A

なお、表層から深さ3000nmの範囲に最も多く含有する粒子が有機高分子粒子の場合はSIMSでは測定が難しいので、表面からエッチングしながらXPS（X線光電子分光法）、IR（赤外分光法）などで上記同様のデプスプロファイルを測定し積層厚さを求めても良いし、また、電子顕微鏡等による断面観察で粒子濃度の変化状態やポリマの違いによるコントラストの差から界面を認識し積層厚さを求めることもできる。さらには、積層ポリマを剥離後、薄膜段差測定機を用いて測定厚さを求めることもできる。

【0048】(4) 表面突起個数、高さ

4検出方式のフィールドエミッション電子線三次元粗さ解析装置（エリオニクス社製ERA-8000FE）を用いて、フィルム表面の平坦面の高さを0としたときの突起高さを測定した。ここで、走査型電子顕微鏡の倍率は5000~30000倍の間を選択し、測定を100視野について行ない、0.005 μ m以上の高さを有するものを突起として、突起個数を求め、測定された突起についてその高さの平均値を平均高さとした。なお、場合によっては、原子間力顕微鏡（Digital Instruments 社製 Nanoscope II）を用いて、5 μ m四方の視野を走査速度0.69Hzで走査することによって得られる高

さ情報を、上記粗さ解析装置の値に読み替えてもよい。

【0049】(5) 表面の分子配向（屈折率）、表面の全反射ラマン結晶化指数

ナトリウムD線（589nm）を光源として、アッペ屈折率計を用いて測定した。マウント液にはヨウ化メチレンを用い、25℃、65%RHにて測定した。ポリマの二軸配向性は長手方向、幅方向、厚さ方向の屈折率をN1、N2、N3とした時、（N1-N2）の絶対値が0.07以下、かつ、 $N3 / [(N1+N2)/2]$ が0.95以下であることをひとつの基準とできる。また、レーザー型屈折率計を用いて屈折率を測定しても良い。さらに、この方法では測定が難しい場合は全反射レーザーラマン法を用いることもできる。レーザー全反射ラマンの測定は、Jobin-Yvon社製Ramanor U-1000ラマンシステムにより、全反射ラマンスペクトルを測定し、例えばPETの場合では、1615 cm^{-1} （ベンゼン環の骨格振動）と1730 cm^{-1} （カルボニル基の伸縮振動）のバンド強度比の偏光測定比（YY/XX比など。ここでYY：レーザーの偏光方向をYにしてYに対して平行なラマン光検出、XX：レーザーの偏光方向をXにしてXに対して平行なラマン光検出）が分子配向と対応することを利用できる。ポリマの二軸配向性はラマン測定から得られたパラメータを長手方向、幅方向の屈折率に換算して、その絶対値、差などから判定できる。また、カルボニル基の伸縮振動である1730 cm^{-1} の半価幅をもって表面の全反射ラマン結晶化指数とした。この場合の測定条件は次のとおりである。

【0050】光源

アルゴンイオンレーザー（5145オングストローム）

試料のセッティング

フィルム表面を全反射プリズムに圧着させ、レーザのプリズムへの入射角（フィルム厚さ方向との角度）は60°とした。

【0051】検出器

PM : RCA31034/Photon Counting System (Hamamatsu C1230) (supply 1600V)

測定条件

SLIT	1000 μ m
LASER	100mW
GATE TIME	1.0sec
SCAN SPEED	12 cm^{-1}/min
SAMPLING INTERVAL	0.2 cm^{-1}
REPEAT TIME	6

(6) 固有粘度 $[\eta]$ （単位は dl/g ）

オルソクロルフェノール中、25℃で測定した溶液粘度より下記式から計算される値を用いた。すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 η_{sp} = (溶液粘度/溶媒粘度) - 1、Cは溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量（g/100ml、通常は1.2）、Kはハギンス定数（0.343とす

11

る)。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

【0052】(7) フィルム中オリゴマ量

フィルム100mgをオルソクロロフェノール1mlに溶解し、液体クロマト(モデル8500 Varian製)を用いて測定し、フィルムに対する割合(重量%)で示した。

【0053】(8) 溶融比抵抗

図1に示す溶融比抵抗測定装置を用いて測定した。すなわち、一対の電極6を挿入した容器に、被測定物質であるポリエステル5を入れる。この容器を加熱体4中に浸す。ポリエステル5を窒素ガス雰囲気下280℃で溶融貯留し、直流高電圧発生装置1から電圧を印加する。このときの電流計2および電圧計3を指示値および電極面積、電極間距離により、次式に従い、溶融比抵抗を求めた。

$$【0054】p = V \times S / (I \times D)$$

p: 溶融比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

V: 印加電圧 (V)

S: 電極の面積 (cm^2)

I: 測定電流 (A)

D: 電極間距離 (cm)

(9) 静電印加キャスト性

溶融押出したフィルムの口金とドラムの間に設置した電極と回転冷却体間に6kVの直流電圧を印加し、キャスト速度を少しずつ上昇させ、印加ムラが発生した時のキャスト(m/min)を記録し、次の基準に従って判定した。

【0055】50m/min以上 1級

40~49m/min 2級

30~39m/min 3級

30m/min未満 4級

(10) 空気洩れ指数

(株)東洋精機製、デジベック平滑度試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。まず、表裏を重ね合わせたフィルム(5×5cm、下側のフィルムは中央部分を約1cm角切り抜く)を試料台上に静かに乗せ、0.2kg/cm²の荷重を加えて真空到達度を383mmHgに設定する。383mmHgに到達後、自動的に真空ポンプが停止し、その後は、フィルム間を空気が通過して系内に流入するため、真空度は低下する。この時、真空度が2mmHg(381mmHgから379mmHg)変化する所要時間を測定し、秒で表した値を空気洩れ指数とした。

【0056】(11) フィルム巻き取り性

幅300mmのフィルムを、巻き取り速度200m/minで、張力一定条件で巻き取り、長さ6000mのロールとした。このロールの24時間後の外観を目視により観察し、しわが2カ所以上、または1mm以上の端面ずれが認められるものを不良、しわが2カ所未満、また

12

は端面ずれが1mm未満のものは良、しわ、または端面ずれが全く認められないものを優とした。

【0057】(12) 出力特性(C/N)

本発明のフィルムのA層表面に、連続真空蒸着装置を用いて、微量の酸素の存在下にコバルト・ニッケル合金(Ni20重量%)の蒸着層を形成させた(厚み:200nm)。次いで、蒸着層表面にカーボン保護膜、反対面にバックコート層を公知の手段で形成させた後、8mm幅にスリットし、パンケーキを作成した。次いで、このパンケーキから長さ200mm分を、カセットに組み込みカセットテープとした。

【0058】このテープに、市販のHi8用VTR(SONY社製 EV-BS3000)を用いて、7MHz±1MHzのC/Nの測定を行なった。

【0059】このC/Nを市販のHi8用ビデオテープ(120分ME)と比較して、

+3dB以上 : 優

+1~+3dB : 良

+1dB未満 : 不良

と判定した。

【0060】(13) 出力安定性

上記の8mm幅テープについて、ドラムテスターを用いて評価した。線速度3.8m/秒にて、5MHz信号の再生エンベロープの波形より判定し、変動がなく安定しているもの : 良
ヒゲ状で不安定なもの : 不良
とした。

【0061】(14) ドロップアウト数

上記の8mm幅テープをHi8用VTR(SONY社製 EV-BS3000)を用いて評価を行った。TV試験信号発生器から4.4MHzの信号を供給し、ドロップアウトカウンターを用いて、再生信号の減衰が-16dB以上、長さが15μsec以上のドロップアウトの個数を求めた。25℃、65%RH下で3分間再生/巻き戻しを100回繰り返した後のドロップアウトの個数を1分間あたりの個数に換算し、以下のように判定した。

【0062】0~15個/分: 優

16~30個/分: 良

31~ 個/分: 不良

(15) テープ磁性面走行性

上記の8mm幅のテープを、テープ走行試験機を用いて、20℃、50%RH下で、メタルガイドピン(材質: SUS、表面粗度: 0.1s)に磁性面が接触するようにして走行させた(走行速度3.3cm/分、走行張力20g、巻き付け角60度)。100回繰り返して走行後の摩擦係数を測定し、

0.2未満 : 優

0.2以上0.3未満 : 良

0.3以上 : 不良

と判定した。

【0063】

【実施例】本発明を実施例、比較例に基づいて説明する。

【0064】実施例1、2

まずA層に用いる原料(ポリエステルA)を以下のように作成した。平均粒径 $0.03\mu\text{m}$ のコロイダルシリカに起因するシリカ粒子を含有するエチレングリコールスラリーを調製し、このエチレングリコールスラリーを 190°C で2時間熱処理した後、テレフタル酸ジメチルとエステル交換反応させ、重縮合し、該粒子を $0.5\sim 1.0$ 重量%含有するポリエチレンテレフタレートのパレットを作成した(重合触媒:酢酸マグネシウム 0.10 重量%、三酸化アンチモン 0.03 重量%、リン化合物としてトリメチルホスフェート 0.026 重量%を用いた)。次に、粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートをポリエステルAと同様の重合触媒を用いて常法により作成し、ポリエステルBとした。さらに、粒子中の組成がジビニルベンゼン 81% である平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ のジビニルベンゼン粒子の水スラリーを上記ポリエステルBのパレットに添加し、水分をベントで系外に押し出しながら該粒子を練り込み、含有量 1.0 重量%のポリエチレンテレフタレートのパレットを作成した(ポリエステルC)。

【0065】これらの原料(ポリエステルA、B、C)をそれぞれ 180°C で6時間減圧乾燥(3Torr)した後、押出機1、押出機2、押出機3にそれぞれ供給し、 280°C で熔融した。これらのポリマを公知の方法で濾過した後、矩形の合流ブロック(フィードブロック)にて、A/B/Cの3層積層とした。

【0066】これを静電印加キャスト法を用いて、表面温度 25°C のキャストリングドラムに、ドラムと接触する面がC層側となるように巻き付けて冷却固化し、未延伸フィルムを作った。また、各層の厚さはそれぞれのラインに設置されたギャポンプにより調節した。

【0067】この未延伸フィルムを温度 85°C にて長手方向に 3.6 倍延伸した。延伸は2組ずつのロールの周速差で、4段階で行なった。得られた一軸延伸フィルムをステンタを用いて延伸速度 $2000\%/分$ で 95°C で幅方向に 3.7 倍延伸し、定長下で、 210°C にて3秒間熱処理し、総厚さ $6.3\mu\text{m}$ 、A層厚さ $0.03\mu\text{m}$ 、C層厚さ $0.2\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムを得た。なお、実施例2ではA層厚みを $0.1\mu\text{m}$ とした。

【0068】これらのフィルムのA面側に前述の方法によって、蒸着層を設け、金属薄膜型磁気記録媒体を得た。

【0069】フィルムの特性は第1表に示した通りであり、C/Nと出力安定性、および磁性面走行性がともに良好であることがわかる。

【0070】実施例3

ポリエステルBとして、重合触媒を、二酸化ゲルマニウム 0.015 重量%およびトリメチルホスフェート 0.013 重量%のみとしたものを用いて、実施例1と同様のプロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。

【0071】実施例4

ポリエステルAに含有される粒子を平均粒径 $0.045\mu\text{m}$ のジビニルベンゼン粒子とした以外は実施例2と同様のプロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。

【0072】実施例5

ポリエステルBとして、実施例1、2で用いた粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートを、 200°C 、 15 時間、真空下で固相重合することにより、ポリマ中のオリゴマ含有量を 0.4 重量%まで低減したものを用い、実施例3と同様のプロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。特性を表1、2、3に示した。フィルム中オリゴマ量が 0.6 重量%であり、ドロップアウトが特に少なかった。

【0073】実施例6

C層原料として、エステル交換反応後、酢酸マグネシウム 0.6 重量%とトリメチルホスフェート 0.25 重量%を重合触媒として用いて、重縮合を行い、金属化合物のモル数が $33.9\text{mol}/10^6\text{g}$ であるようなポリエチレンテレフタレートを作成した。このポリエステルの実施例1、2で用いた無粒子ポリエステルで希釈し、溶融比抵抗を調節した。その他、C層厚みを $2.0\mu\text{m}$ とすること以外は実施例3と同様のプロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。ポリマ熔融時比抵抗が小さく、静電印加キャスト性に特に優れていた。

【0074】実施例7

C層に含有させる粒子を、平均粒径 $0.20\mu\text{m}$ のジビニルベンゼン粒子(含有量 0.5 重量%)および、平均粒径 $0.70\mu\text{m}$ の同粒子(含有量 0.05 重量%)とし、さらにC層厚みを $1.0\mu\text{m}$ 以外は、実施例1と同様のプロセスにて、積層ポリエステルフィルムを得た。空気洩れ指数が 5200 秒と短く、フィルム巻き取り性に特に優れていた。

【0075】実施例8

ポリエステルBとして、実施例3で用いたパレットを窒素雰囲気中、 190°C で 15 時間加熱処理を行い、オリゴマ含有量を 0.36 重量%としたものを用いた。さらにC層に含有させる粒子を平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のジビニルベンゼン粒子(含有量 0.6 重量%)とし、積層厚みを $0.3\mu\text{m}$ とすること以外は実施例3と同様のプロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。ドロップアウトおよびフィルム巻き取り性に特に優れていた。

【0076】比較例1

実施例1と同様の原料を用い、A層の厚みを $1.0\mu\text{m}$ とした積層ポリエステルフィルムを得た所、C/Nが不良であった。

【0077】比較例2

ポリエステルAの粒子含有量を2.0重量%とした以外は、実施例1と同様の原料、プロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。

【0078】比較例3

ポリエステルAの粒子含有量を0.015重量%とした以外は、実施例1と同様の原料、プロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。

【0079】比較例4

ポリエステルAに含有される粒子を平均粒径0.10 μ mのジビニルベンゼン粒子として、A層のt/dが5となるようにして、積層ポリエステルフィルムを得た。

【0080】高さ0.035 μ m以上の突起個数の比率が、本発明範囲よりはずれており、C/Nが不良であった。

【0081】比較例5

実施例1で用いたポリエステルBを単層として、押出、キャストを行ない、未延伸フィルムを得た。縦延伸後に水溶性ポリエステル、シリカ粒子ゾル（平均粒径30nm）を主成分とする塗剤を均一に塗布し、A層を形成させ、以下同様に横延伸、熱処理を行ない、二軸延伸フィルムを得た。A層表面の全反射ラマン結晶化指数の値が本発明の範囲から外れており、磁性面走行性が不良であった。

【0082】比較例6

*ポリエステルBに平均粒径0.15 μ mのジビニルベンゼン粒子を0.05重量%含有させたものを用いて、さらに、C層ポリマとして実施例3で用いたポリエステルBに平均粒径0.15 μ mのジビニルベンゼン粒子を0.3重量%含有させたものを用い、さらにC層厚みを0.02 μ mとすること以外は実施例1と同様のプロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。高さ0.035 μ m以上の突起個数の比率が、本発明範囲よりはずれており、C/Nが不良であった。また、静電印加キャスト性にも劣るものであった。

【0083】比較例7

B層ポリマとして、実施例3と同様の金属触媒で、固有粘度が0.52のポリエチレンテレフタレートを用い、平均粒径0.15 μ mのコロイダルシリカを0.2重量%含有させること以外は、実施例5と同様のプロセスにて積層ポリエステルフィルムを得た。析出オリゴマが多く、ドロップアウトが特に不良であった。

【0084】比較例8

C層に添加される粒子として、0.05 μ mのコロイダルシリカを0.9重量%とし、A層厚みを2.5 μ m（t/d=5.0）とした以外は、実施例7と同様のプロセスで積層ポリエステルフィルムを得た。フィルム巻き取り性およびドロップアウトが劣ったものとなった。

【0085】

【表1】

表1

	A層特性				B層粒子 含有量 (重量%)	テープ特性		
	積層厚み/平均粒径	粒子含有量	0.035 μ m<高さ	全反射ラマン		出力	出力	磁性面
	(t/d)	(重量%)	の突起比率 (%)	結晶化指数 (cm ⁻¹)		特性 (C/N)	安定性	走行性
実施例1	1.0	0.5	0.02	18.2	含有せず	優	良	良
実施例2	3.3	0.8	0.04	18.0	同上	良	良	優
実施例3	1.0	0.5	0.01	18.2	同上	優	良	優
実施例4	2.2	0.4	0.08	18.1	同上	良	良	優
実施例5	1.0	0.5	0.03	18.0	同上	良	良	優
実施例6	1.0	0.5	0.02	18.2	同上	良	良	優
実施例7	1.0	0.5	0.02	18.1	同上	良	優	優
実施例8	1.0	0.5	0.08	18.3	同上	良	良	優

【表2】

表2

	A層特性				B層粒子	テープ特性		
	積層厚み／平均粒径 (t/d)	粒子含有量 (重量%)	0.035 μ m<高さ の突起比率 (%)	全反射ラマン 結晶化指数 (cm^{-1})	含有量 (重量%)	出力 特性 (C/N)	出力 安定性	磁性面 走行性
比較例1	33.3	0.5	0.32	18.4	同上	不良	不良	良
比較例2	1.0	2.0	0.96	18.2	同上	不良	不良	良
比較例3	1.0	0.015	0.01	18.1	同上	良	不良	不良
比較例4	5.0	0.4	35.5	18.4	同上	不良	不良	良
比較例5	—	0.2	0.05	22.4	含有せず	良	不良	不良
比較例6	1.0	0.5	0.85	18.2	0.05	不良	不良	不良
比較例7	1.0	0.7	0.92	18.4	0.20	不良	不良	良
比較例8	50	0.9	0.38	18.0	含有せず	良	不良	不良

【表3】

表3

	フィルム中の 量(wt%)	C層厚み (μm)	C層の溶解時 比抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$)	空気洩れ指数 (秒)	フィルム 巻取性	静電印加 キズ特性	トップ コート
実施例5	0.6	0.5	4×10^8	7500	良	2級	優
実施例6	1.0	2.0	1.2×10^8	—	—	1級	良
実施例7	1.1	1.0	—	5200	優	—	良
実施例8	0.5	0.3	—	6500	優	—	優
比較例6	1.0	0.02	9×10^8	—	—	4級	良
比較例7	1.7	0.5	4×10^8	7500	良	2級	不良
比較例8	1.4	1.0	—	9600	不良	—	不良

【0086】

【発明の効果】本発明のフィルムは、積層構成とし、粒子含有量、層厚みと粒子径の関係を規定し、さらに突起高さ分布を規定した磁気記録媒体用フィルムとしたので、特に高性能が要求される金属薄膜型磁気記録媒体用途において、優れた出力特性と磁性面の走行耐久性を両立することができる。

【図面の簡単な説明】

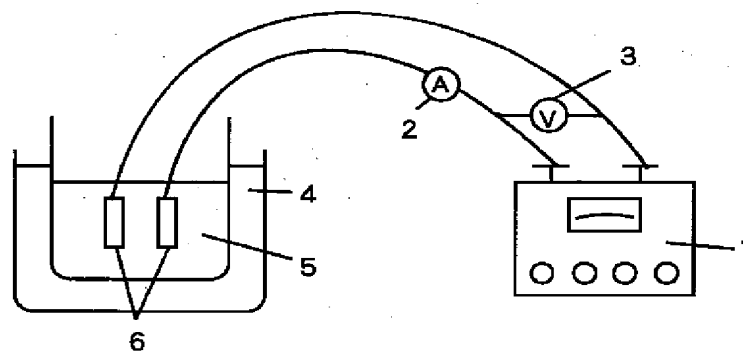
【図1】本発明の溶融比抵抗を測定するための装置の概*50

*略図である。

【符号の説明】

- 1：直流高電圧発生装置
- 2：電流計
- 3：電圧計
- 4：加熱体
- 5：ポリエステル
- 6：電極

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B 2 9 K 105:16

B 2 9 L 9:00

31:34

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

DERWENT-ACC-NO: 1996-143910

DERWENT-WEEK: 199615

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Biaxially oriented laminated polyester film for magnetic recording medium has at least two layers having specified grain content, ratio of grain dia. to layer thickness, and projection height distribution to give good output

INVENTOR: ABE K; OKAMOTO K ; OKAZAKI I

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC[TORA]

PRIORITY-DATA: 1994JP-097698 (May 11, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 08030958 A	February 2, 1996	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08030958A	N/A	1995JP-112123	May 10, 1995

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B32B27/20 20060101
CIPS	B29C55/12 20060101
CIPS	B32B27/36 20060101
CIPS	G11B5/73 20060101
CIPS	G11B5/733 20060101

CIPN	B29K105/16 20060101
CIPN	B29K67/00 20060101
CIPN	B29L31/34 20060101
CIPN	B29L9/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08030958 A

BASIC-ABSTRACT:

The film consists of at least two layers, A and B. The ratio of an average grain dia., d , (μm) of inactive grain contained in the outermost layer (layer A) at one surface (surface A) on the laminated film to laminated layer thickness, t , (μm) is 0.5-20. The amt. of the grain is 0.02-1.5 wt.%. The surface of up to 0.75% per total projections. The surface A has a surface entire reflection Raman crystallisation index of up to 20/cm.

USE - For a magnetic recording medium.

ADVANTAGE - Specifying the content of the grain, the ratio of the grain dia. to the layer thickness, and projection height distribution provides superior output characteristics and tape running durability at the magnetic surface in partic., a thin metal film magnetic recording medium requiring high performance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: BIAXIAL ORIENT LAMINATE POLYESTER FILM
 MAGNETIC RECORD MEDIUM TWO LAYER
 SPECIFIED GRAIN CONTENT RATIO DIAMETER
 THICK PROJECT HEIGHT DISTRIBUTE OUTPUT

DERWENT-CLASS: A23 A85 L03 P73 T03

CPI-CODES: A05-E01D2; A08-M03B; A11-B02A; A11-B09A2; A12-E08A;
 L03-B05E; L03-B05L1;

EPI-CODES: T03-A01B1A; T03-A01C3A; T03-A01C8B;

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; P0839*R F41
D01 D63; S9999 S1285*R;**

**Polymer Index [1.2] 018 ; ND01; Q9999
Q8877*R Q8855; Q9999 Q8899*R
Q8877 Q8855; Q9999 Q7818*R; K9687
K9676; K9698 K9676; K9701 K9676;
K9574 K9483; K9552 K9483; Q9999
Q6791; B9999 B5243*R B4740; B9999
B5287 B5276; B9999 B5367 B5276;
B9999 B5163 B5152 B4740;**

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1996-045014

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1996-120684